

Чем выше содержание кислорода, тем больше эта скорость и, поэтому, больше толщина термического оксида на поверхности частиц тантала для аналогичных условий отжига. Это происходит, потому что атомы кислорода, поглощаемые поверхностью тантала, не могут раствориться в металлической матрице, когда она почти насыщена кислородом: они остаются на поверхности тантала, увеличивая слой термического оксида на поверхности частиц тантала для аналогичных условий отжига.

Расчет доли поверхности, находящейся в зоне смыкания оксида соседних частиц, не контактирующей с электролитом и, следовательно, не вносящей вклад в емкость анода, выполненный для модели плотноупакованных частиц сферической формы диаметром 2,5 мкм, показывает, что при толщине оксида 125 мкм ($U_{\phi}=130$ В) она составляет 62 %, 186 мкм ($U_{\phi}=200$ В) – 91%, а для частиц диаметром 5 мкм – 31 и 49 % соответственно.

Из этого следует, что перспективными могут рассматриваться порошки, которые представляют собой *агломераты определенного размера, состоящие из мелкодисперсных частиц*. Для анодов из такого порошка характерно сочетание мелких пор внутри агломератов с более крупными между ними. Поскольку основной вклад в сопротивление электролита вносят внутренние поры, то величина $f_{кр}$ будет, в первую очередь, определяться диаметром агломератов [3].

Таким образом, исследования по усовершенствованию производства ОСКОЛОЧНЫХ танталовых конденсаторных порошков должны быть направлены на разработку оптимальных технологических регламентов получения мелкодисперсных, агломерированных порошков с оксидной пленкой заданной морфологии.

Литература

1. Рюнгенен Т.И., Новичков В.Ю. Оптимизация пористой структуры анодов электролитических конденсаторов // Порошковая металлургия. - 1986. №11. - С.27-31.
2. Влияние фосфора на характеристики танталовых конденсаторных порошков / В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова, В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко // Металлы – № 6. – 2004. – С.54-57.
3. Технология агломерированных танталовых конденсаторных порошков и их применение / В.М. Орлов, В.В. Сухоруков, В.И. Бочарова и др. // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: Материалы Всерос. науч. конф. с межд. участием, 8-11 апр. 2008 г. - Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. Ч. 1. С. 254-257.

УДК 669.054.8; 669.713.7

РАЦИОНАЛЬНЫЕ ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ФТОРУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ

МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

В.В. Сомов¹, Н.В. Немчинова¹, А.Э. Бараускас¹

¹ - ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»,
г. Иркутск, Россия, e-mail: ninavn@yandex.ru

Получение алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов сопровождается образованием различных твердых фторуглеродсодержащих техногенных материалов: хвостов флотации при переработке угольной пены, пыли электрофильтров и шламов газоочистки, отработанной футеровки катодов электролизеров (ОФЭ) [1, 2]. Образование последней на отечественных заводах по получению первичного алюминия составляет 25-50 кг/т производимого металла. В настоящее время ОФЭ складывается на полигонах и лишь частично используется в других отраслях (черная металлургия).

В ОФЭ содержатся полезные компоненты, которые возможно и необходимо вернуть в производство; в частности, при взаимодействии материалов катода с электролитом происходит их насыщение фтористыми солями и другими компонентами. В процессе эксплуатации электролизера катодная футеровка претерпевает ряд сложных физико-химических превращений под воздействием токовых нагрузок, высоких температур, агрессивных расплавов и газов. Необходимо отметить, что химический состав ОФЭ сложен и может изменяться в зависимости от ведения технологического процесса электролиза, от типа электролизеров и параметров эксплуатации.

Типичный усредненный состав ОФЭ выглядит следующим образом, % мас.: углерод – 30, составляющие огнеупоров – 30 и фторсодержащие соединения (криолит Na_3AlF_6 , хиолит $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, фториды натрия и кальция NaF , CaF_2) – 40. ОФЭ содержит также небольшое количество металлического Al , цианиды натрия, калия, железа, нитрид алюминия AlN , карбид алюминия Al_4C_3 , алюминид железа Al_3Fe , гидроксиды и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов и др. [2, 3].

По результатам рентгеноспектрального флуоресцентного метода анализа угольная составляющая ОФЭ в среднем содержит, %, соответственно: NaF – 62,26; C – 17,82; Al_2O_3 – 3,23; Na_3AlF_6 – 13,24; Na_2CO_3 – 3,45. По данным других исследователей ОФЭ также содержит CaF_2 , SiO_2 (в зависимости от вида конкретной электролизной ванны) [3]. По результатам рентгеноструктурного анализа в исследуемых образцах были зафиксированы следующие фазы: в угольной части ОФЭ – Na_3AlF_6 , $\text{K}_{1,44}\text{Al}_{10,88}\text{O}_{17,23}$ (алюминат калия), CaF_2 , C (графит), $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, Al , $\text{Fe}(\text{Fe}_{1,24}\text{Ti}_{0,61})\text{O}_4$ (магнетит); в огнеупорной части ОФЭ – SiO_2 (кварц), $\text{Al}_{2,35}\text{Si}_{0,64}\text{O}_{4,82}$ (муллит), SiO_2 (тридимит), Fe_2O_3 (магемит) [4]. В углеродсодержащей части ОФЭ углерод представлен в виде углеродистых соединений и аппроксимирован программой

расшифровки дифрактограмм как кристаллический углерод. В огнеупорной части ОФЭ углеродсодержащих соединений не обнаружено.

Наряду с пропиткой в верхних слоях углеродсодержащей части футеровки после проникновения расплава через межблочные и периферийный швы возможно взаимодействие компонентов электролита с огнеупорными материалами. При этом происходит преимущественное поглощение NaF или расплава, обогащенного фторидом натрия; следовательно, возможно изменение химического состава электролита в междиффузионном слое «электролит-расплав» напрямую или за счет электрокапиллярных явлений (рис.1).

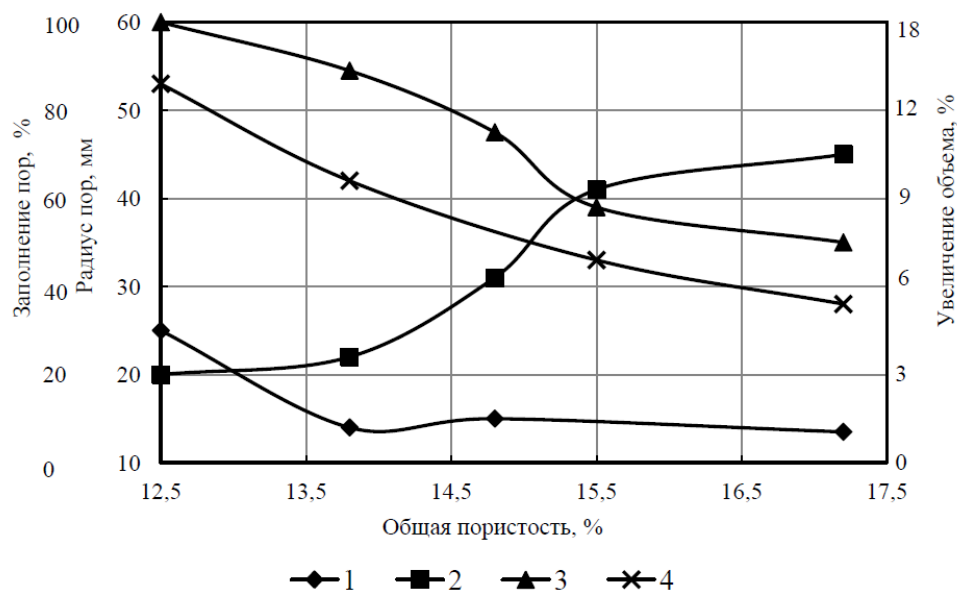


Рис. 1. Полнота заполнения пор образцов угольных катодных блоков расплавленными солями в зависимости от общей пористости и среднего радиуса пор:
 1 – заполнение пор для Na_3AlF_6 ; 2 – радиус пор; 3 – заполнение пор для NaF;
 4 – увеличение объема для NaF

Как можно увидеть из рис. 1, полнота заполнения пор при пропитке расплавленным фторидом натрия больше, чем при пропитывании расплавленным криолитом. Однако в обоих случаях полнота пропитывания (заполнения пор) за один и тот же промежуток времени уменьшается по мере увеличения пористости блока [5]. На рис.2 показана зависимость степени пропитки электролитом футеровки катодных устройств от срока службы электролизера (согласно обработанным статистическим данным эксплуатации электролизных ванн). Степень пропитки определялась как разность весов катодного устройства перед пуском и после отключения электролизера на капитальный ремонт. После разборки и выбойки углеродсодержащей части ОФЭ (угольных подовых блоков) рассчитывали пропитку электролитом огнеупорных материалов футеровки катодного устройства.

В настоящее время ОФЭ после демонтажа хранится на полигонах и заводских складах, поэтому вопросы переработки угольной составляющей ОФЭ заслуживают особого внимания, т.к. данный вид техногенного сырья является самым крупнотоннажным при производстве первичного алюминия.

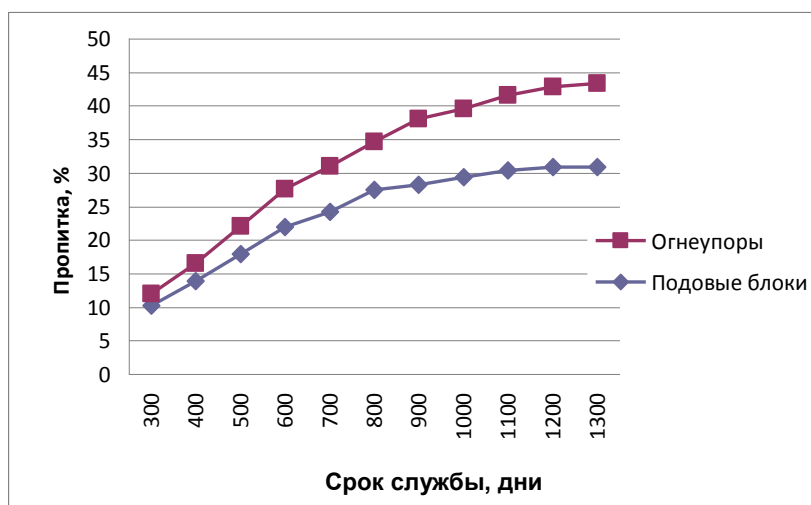


Рис. 2. Зависимость пропитки электролитом материалов катодного устройства от срока службы электролизера

В настоящее время существует несколько технически проработанных направлений для переработки ОФЭ. Их можно разделить на технологии разложения с повторным использованием (где сырье будет утилизировано или использовано в других областях промышленности) и технологии извлечения, где ценные фториды извлекают для использования при производстве первичного алюминия. Дальнейшую переработку можно подразделить на процессы, при которых получают фторид алюминия или криолит как конечный продукт. Эти способы представляют самый большой интерес с экономической точки зрения. Наконец, некоторые углеродные материалы могут быть возвращены обратно в процесс электролиза или добавлены в катодные угольные блоки при их производстве.

Рассматривая различные технологии переработки ОФЭ, следует иметь в виду, что в зависимости от срока службы электролизера данный вид техногенного сырья различается по физическим свойствам и химическому составу. Это обстоятельство требует индивидуального подхода при выборе варианта ее использования и переработки.

В 2016 году ОК«РУСАЛ» разработала технологию переработки ОФЭ с получением вторичного криолита. Проведена научно-исследовательская работа, основанная на изучении физико-химических свойств углеродсодержащей составляющей ОФЭ для разработки технологии извлечения фтора в раствор. При этом учитывались условия технологической целесообразности и максимально возможного вовлечения уже установленного на предприятии оборудования, находящегося в резерве на участке производства фтористых

солей и пылегазоулавливающих устройств (УПФСИПУ) ПАО «РУСАЛ Красноярск», производящем в данное время флотационный криолит. Оборудование, эксплуатируемое ранее для производства регенерационного криолита при использовании системы «мокрой» газоочистки отходящих газов, находилось в резерве и потребовало незначительных затрат на ввод в эксплуатацию. Извлечение фтора при выщелачивании отработанной угольной футеровки составило не менее 80 %. В дальнейшем планируется внедрение предлагаемой технологии на ПАО «РУСАЛ Красноярск» с дальнейшей перспективой ее применения на других заводах компании.

Все вышеизложенное позволит не только обеспечить дополнительные рабочие места и получить дополнительную прибыль, но и за многолетнюю практику решить проблему утилизации ОФЭ алюминиевого производства и приблизить производство первичного алюминия к разряду природосберегающих [6].

Работа выполнена по НИР 11.7210.2017/8.9 в рамках государственного задания Министерства и образования и науки РФ.

Литература

1. Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Экология и утилизация отходов в производстве алюминия. – Новосибирск: Наука, СО РАН, 1997. – 159 с.
2. Patrin R. K., [Bazhin, V.Yu.](#) Spent Linings from Aluminum Cells as a Raw Material for the Metallurgical, Chemical, and Construction Industries. *Metallurgist*. Vol. 58, Iss. 7-8, 11 December, 2014, P. 625-629.
3. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Сомов В.В., Бараускас А.Э., Яковлева А.А. Извлечение фтора из угольной части отработанной футеровки электролизеров производства алюминия//«Металлургия: технологии, инновации, качество» «Металлургия - 2017»: матер. XXМеждунар. науч.-практ.конф. (г. Новокузнецк, 15-16 ноября 2017 г.). – Новокузнецк, 2017. – Ч.1. – С. 441-446.
4. Сомов В.В., Немчинова Н.В., Корепина Н.А. Аналитические методы исследования образцов отработанной футеровки алюминиевого электролизера //Журнал СФУ. Техника и технологии, 2017. – №5. – С. 607-612.
5. Фещенко Р.Ю. Интенсификация процесса высокоамперного электролиза криолитглиноземных расплавов в пусковой период: дис... канд. техн. наук: 05.16.02/ Р.Ю. Фещенко. – Санкт-Петербург, 2014. – 184 с.
6. Немчинова Н.В., Шумилова Л.В., Салхофер С.П., Размахнин К.К., Чернова О.А. Комплексное устойчивое управление отходами. Металлургическая промышленность: учеб.пособие. – М.: ИД «Академия Естествознания», 2016. – 494 с.